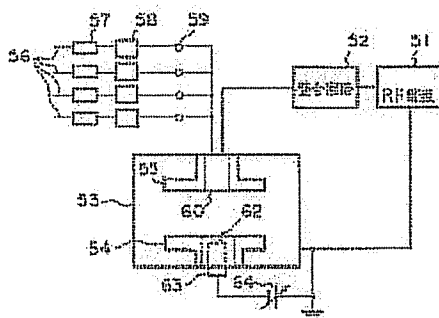


Publication number: JP6314660 (A)
Publication date: 1994-11-08
Inventor(s): HIRAMATSU KENJI; ONISHI HIROSHI; MORITA NORIKO
Applicant(s): MITSUBISHI ELECTRIC CORP
Classification:
- international: C23C16/50; C23C16/515; H01L21/205; C23C16/50; H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/205; C23C16/50
- European:
Application number: JP19930155740 19930625
Priority number(s): JP19930155740 19930625; JP19930043800 19930304

PURPOSE: To form a film having excellent quality at a low temperature and to control film quality and a film thickness distribution by applying a negative DC pulse bias to a substrate, and varying at least one of its pulse width, an amplitude and timing of an RF supply pulse to form the film.

CONSTITUTION: Reaction gas to become a material of a thin film is introduced into a reaction furnace 53, an RF voltage is applied between electrodes 54 and 55 installed in the furnace 53 to generate plasma thereby to decompose reaction gas, a chemical reaction is generated on a substrate 62 installed in the furnace 53, and a thin film is deposited on the substrate 62. In this case, a negative DC pulse bias is applied to the substrate 62, at least one of pulse width, amplitude of the pulse bias and timing with an RF supply pulse to form a film. For example, when TiCl_4 , H_2 , Ar, N_2 are used as reaction gases to form a TiN film, negative pulse bias is applied only during a period in which Ti ion density is high.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-314660

(43) 公開日 平成6年(1994)11月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/205				
C 2 3 C 16/50		8116-4K		

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平5-155740

(22) 出願日 平成5年(1993)6月25日

(31) 優先権主張番号 特願平5-43800

(32) 優先日 平5(1993)3月4日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 平松 健司

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社生産技術研究所内

(72) 発明者 大西 寛

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社生産技術研究所内

(72) 発明者 森田 訓子

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社生産技術研究所内

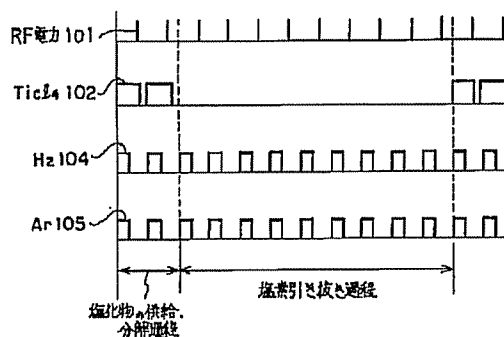
(74) 代理人 弁理士 田澤 博昭 (外1名)

(54) 【発明の名称】 薄膜形成法及びその装置

(57) 【要約】

【目的】 膜質の向上、膜厚・膜質の均質化及び成膜の低温化を図る。

【構成】 高出力パルスプラズマCVD法において、複数の反応ガスを予め混合してチャンバ201内に導入し、*i n - s i t u*で膜厚分布を計測し、ガス導入条件を制御するとともに、膜厚分布の均一化を図るためにチャンバ201内に多孔板213を配置した。また、膜質の向上のために、分解エネルギーの高いガスの1周期当りの導入回数を増やし、さらに分解補助・不純物除去作用を有するガスを導入した。また、反応ガス導入管56にガス活性手段231を設けた。さらに、基板に印加された負のパルスバイアス74のパルス幅、振幅、およびRF供給パルス71とのタイミングのうち少なくとも1つを変化させて成膜を行うものである。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応炉内に薄膜の材料となる反応ガスを導入し、上記反応炉内に設置された電極間にRF電圧をパルス的に印加してプラズマを生成し反応ガスを分解すると共に、上記反応炉内に設置された基板上で化学反応を起こさせて上記基板に薄膜を堆積させる薄膜形成法において、上記基板に負のDCパルスバイアスを印加し、このDCパルスバイアスのパルス幅、振幅、およびRF供給パルスとのタイミングのうち少なくとも1つを変化させて成膜を行うことを特徴とする薄膜形成法。

【請求項2】 反応炉内に薄膜の材料となる反応ガスを導入し、上記反応炉内に設置された電極間にRF電圧をパルス的にあるいは定期的に印加してプラズマを生成し反応ガスを分解すると共に、上記反応炉内に設置された基板上で化学反応を起こさせて上記基板に薄膜を堆積させる薄膜形成法において、上記反応ガスの1つとして塩化物を用い、上記塩化物の供給・分解過程と、塩化物を供給しないでプラズマ中で活性化された水素により塩素を引き抜く過程とを備えることを特徴とする薄膜形成法。

【請求項3】 塩素引き抜き過程と共に塩化物を供給しないで所望の組成を得るための膜合成過程を備えることを特徴とする請求項第2項記載の薄膜形成法。

【請求項4】 反応炉内に薄膜の材料となる反応ガスを導入し、上記反応炉内に設置された電極間にRF電圧をパルス的に印加してプラズマを生成し反応ガスを分解すると共に、上記反応炉内に設置された基板上で化学反応を起こさせて上記基板に薄膜を堆積させる薄膜形成法において、放電安定化用のArガスを少なくとも上記RF電圧印加時に存在するように供給し、かつ上記反応炉内

が激しく圧力変化しないように供給量を徐々に変化させることを特徴とする薄膜形成法。

【請求項5】 反応炉内に薄膜の材料となる反応ガスを導入し、上記反応炉内に設置された電極間にRF電圧をパルス的に印加してプラズマを生成し反応ガスを分解すると共に、上記反応炉内に設置された基板上で化学反応を起こさせて上記基板に薄膜を堆積させる薄膜形成法において、通常のパルス放電の間に、このパルス放電より短い周期でArのみのパルスプラズマを発生させることを特徴とする薄膜形成法。

【請求項6】 反応炉内に薄膜の材料となる複数の反応ガスを導入し、上記反応炉内に設置された電極間にRF電圧をパルス的に印加してプラズマを生成し反応ガスを分解すると共に、上記反応炉内に設置された基板上で化学反応を起こさせて上記基板に薄膜を堆積させる薄膜形成法において、上記複数の反応ガスのうち、解離エネルギーの高いガスの1周期当りの断続的導入回数を、解離エネルギーの低いガスより多くすることを特徴とする薄膜形成法。

【請求項7】 反応炉内に薄膜の材料となる複数の反応

2

ガスを導入し、上記反応炉内に設置された電極間にRF電圧をパルス的に印加してプラズマを生成し反応ガスを分解すると共に、上記反応炉内に設置された基板上で化学反応を起こさせて上記基板に薄膜を堆積させる薄膜形成法において、上記複数の反応ガスを分解・プラズマ化する際に、解離エネルギーの高いガスを分解するのを助け、かつ膜中不純物を除去する働きを有する補助ガスを解離エネルギーの高いガスと同時に導入し、該解離エネルギーの高いガスの分解を促進させ、次いでこの補助ガスを分解・プラズマ化し活性化させて膜中の不純物を除去することを特徴とする薄膜形成法。

【請求項8】 反応炉内に薄膜の材料となる複数の反応ガスを導入し、上記反応炉内に設置された電極間にRF電圧をパルス的に印加してプラズマを生成し反応ガスを分解すると共に、上記反応炉内に設置された基板上で化学反応を起こさせて上記基板に薄膜を堆積させる薄膜形成法において、上記複数の反応ガスのうち、2種以上の反応ガスを予め混合した後に反応炉内に導入することを特徴とする薄膜形成法。

【請求項9】 反応炉内に薄膜の材料となる複数の反応ガスを導入し、上記反応炉内に設置された電極間にRF電圧をパルス的に印加してプラズマを生成し反応ガスを分解すると共に、上記反応炉内に設置された基板上で化学反応を起こさせて上記基板に薄膜を堆積させる薄膜形成法において、上記複数の反応ガスのうち、単独で導入する反応ガスを予め活性化した後に反応炉内に導入することを特徴とする薄膜形成法。

【請求項10】 反応炉内に薄膜の材料となる複数の反応ガスを導入し、上記反応炉内に設置された電極間にRF電圧をパルス的に印加してプラズマを生成し反応ガスを分解すると共に、上記反応炉内に設置された基板上で化学反応を起こさせて上記基板に薄膜を堆積させる薄膜形成法において、成膜中の膜厚分布に応じて上記複数の反応ガスを選択導入し、これら導入される反応ガスの各々の導入時期に同期してRF放電を生じさせることを特徴とする薄膜形成法。

【請求項11】 真空排気された反応炉と、該反応炉内に反応ガスを導入する複数の反応ガス導入管と、上記反応炉内に設置された一対の電極と、これら電極間にRF電圧をパルス的に印加するRF電源と、上記反応炉内に設置され化学反応により薄膜が堆積される基板とを備えた薄膜形成装置において、上記電極間に、絶縁物からなる支持体により支持された板を設置し、上記反応ガスの分解物を通過させ上記基板上に膜を堆積させる穴を上記板に形成したことを特徴とする薄膜形成装置。

【請求項12】 真空排気された反応炉と、該反応炉内に反応ガスを導入する複数の反応ガス導入管と、上記反応炉内に設置された一対の電極と、これら電極間にRF電圧をパルス的に印加するRF電源と、上記反応炉内に設置され化学反応により薄膜が堆積される基板とを備え

3

た薄膜形成装置において、上記複数の反応ガス導入管各々に分岐管を設け、これら分岐管と反応炉との間にこれら分岐管各々から導入される反応ガスを混合する混合室を設けたことを特徴とする薄膜形成装置。

【請求項13】 上記複数の反応ガス導入管各々の反応炉側及び混合室と反応炉との間各々に断続開閉可能な開閉機構を設け、これら開閉機構に開閉を制御する制御手段を設けたことを特徴とする請求項第12項記載の薄膜形成装置。

【請求項14】 上記複数の反応ガス導入管各々の反応炉側に、反応ガスを活性化するガス活性手段を設けたことを特徴とする請求項第11項ないし第13項のいずれか1項記載の薄膜形成装置。

【請求項15】 真空排気された反応炉と、該反応炉内に反応ガスを導入する複数の反応ガス導入管と、上記反応炉内に設置された一対の電極と、これら電極間にRF電圧をパルス的に印加するRF電源と、上記反応炉内に設置され化学反応により薄膜が堆積される基板とを備えた薄膜形成装置において、上記複数の反応ガス導入管各々に、複数の分岐管のいずれかを選択する分岐管選択手段を設け、これら分岐管選択手段の複数の分岐管各々に、上記複数の反応ガスを混合する混合室を設けたことを特徴とする薄膜形成装置。

【請求項16】 上記複数の混合室と反応炉との間各々に断続開閉可能な開閉機構を設け、これら開閉機構に開閉を制御する制御手段を設けたことを特徴とする請求項第15項記載の薄膜形成装置。

【請求項17】 上記反応炉内に成膜中の膜厚分布を測定する膜厚分布測定手段を設け、上記制御手段に、膜厚分布に応じて導入する反応ガスを選択し、導入される各反応ガスまたは各混合反応ガスの導入時期に同期して各々RF放電を生じさせるRF放電制御手段を設けたことを特徴とする請求項第13項または第16項のいずれか1項記載の薄膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、原料ガスをプラズマにより分解・反応させ、例えば金型等の表面へ薄膜を低温成膜する薄膜形成法及びその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プラズマCVDによる薄膜形成法は、プラズマによる原料ガスの分解が気相中で行われるため、通常の熱CVDと比較して低温成膜が可能であり、半導体や金型等の表面への薄膜形成に用いられている。このプラズマCVD法においては、通常連続放電を用いることが多いが、最近では放電をパルス化したパルスプラズマCVD法も用いられている。図26は特開平4-180569号公報に示された従来のパルスプラズマCVD法による薄膜形成装置を示す図である。図において動作を

4

説明すると、このプラズマCVD装置10では、プラズマ放電用の電源としてパルスDC電源11が使用されている。このパルスDC電源11は反応室12内の電極13と接続されている。この反応室12には、ガス供給系14が接続され、反応室12内のガス吹出口15から内部に反応ガスが供給されると共に、排気系16が接続され反応室12内を所定の圧力に保持できるようになっている。そして、反応室12内の電極13上に成膜すべき基体17を設置し、パルスDC電源11による放電によって成膜すべき材料を含む反応ガスを解離・電離させてプラズマ化し原料を活性化すると共に、基体17の表面での化学反応を利用して基体17に薄膜を形成するようになっている。

【0003】ここで用いるパルスDC放電電源11は、図27に示すような正、負の矩形の電圧を出力することができ、また制御装置18によりパルス幅：a、パルス高さ：V、周波数：fが可変であり、これらを操作することにより成膜される膜の膜質、構造等を制御している。

【0004】また、特開昭62-50472号公報においてもパルスプラズマCVD法が用いられている。図28はここで用いられた1装置図である。図において、放電電極21とアース電極20間でRF放電をパルス的にを行い、上記アース電極上に設置された基体22上に所望の薄膜を堆積させる。

【0005】図29はその際用いられるRF電力と反応ガスの供給パターンを示している。ここでは反応ガスもパルス供給しており、 N_2 、 SiH_4 、 Ar をそれぞれ(b)、(c)、(d)のように供給している。このガス供給にあわせてRF電力を(a)のように投入し、パルス的に放電を発生させている。ここで Ar は、 N_2 、 SiH_4 のガス交換を促進するために供給されている。また、文献“スィンソリッド フィルムズ 191号 135頁(1990年)”(Thin Solid Films 191 (1990) 135)においてもこのパルスプラズマCVD法が用いられており、Trimethyl Aluminium (TMA)、 Ar 、 H_2 によりAl膜が形成されている。炭素系の材料ガスを用いる場合、膜中に炭素が不純物して残る問題があった。ここでは、TMAを供給・分解した後、水素プラズマを用いて CH_4 として炭素を除去し、問題の解決を図っている。

【0006】一方、金型材としては、その目的に応じ、すなわち納期・加工精度等を考慮して、S55C、SKD-11、SUS等の材料が用いられてきた。金型の製造工期は金型の加工性により左右され、金型の加工には多大な時間と労力を要するため、加工性の良い材料の出現が期待されていた。特に、成形温度が200℃以下の低温で使用されるモールド用簡易金型に対しては、加工性がよく、短納期化、軽量化が実現でき、トータルとしてのコストも低減可能な材料であるアルミニウムまたは

5

アルミニウム合金を用いた金型が普及している。

【0007】しかし、アルミニウムまたはアルミニウム合金は硬度が低く（高いものでHvが200程度）耐摩耗性に乏しいため、金型の寿命が短くなり易いという欠点があり、またガラス入の樹脂には耐摩耗性の観点から不適当であるという欠点もあり、適用範囲が限定されていた。これに対し本出願人は、アルミニウムまたはアルミニウム合金により製造された金型の表面硬さを向上させる表面処理方法についての発明を出願し（例えば、特開平3-267358号公報、特開平4-161308号公報、特開平4-263061号公報等参照）、アルミニウムまたはアルミニウム合金の強度不足による問題の一解決例を示した。本出願人の解決例として、高出力RFパルス放電により断続的に導入された反応ガスを分解して膜を形成する手法（以下、高出力パルスプラズマCVDと称する）を利用しているが、膜の高品質化に係わる点、すなわち組成制御や均一成膜等については言及していない。

【0008】図30は従来的高出力パルスプラズマCVD装置を示す構成図であり、図において、31はチャンバ、32、33は電極、34はRF電源、35はマッチングボックス、36はパルスジェネレータ、37は真空計、38は反応ガスボンベまたはシリンダ、39はマスフローコントローラ（流量制御装置）、40はバッファタンク、41は例えばピエゾバルブからなる高速応答バルブ、42は基板である。

【0009】次に動作について説明する。このCVD装置では、反応ガスボンベまたはシリンダ38から供給された反応ガスはマスフローコントローラ39により、各々のガス流量が設定され、一旦バッファタンク40に貯められ、高速応答バルブ41を介して真空排気されたチャンバ31内に導入される。導入された反応ガスがチャンバ31内に拡散すると、電源34より供給され、マッチングボックス35を介してチャンバ31内に投入され、電極32、33間に印加されたRFパワーにより、反応ガスはプラズマ化され分解し、基板42上に所望の膜が形成される。反応ガスが導入される高速応答バルブ41とRFパワーの投入はパルスジェネレータ36により同期される。なお、導入された反応ガスは真空計37により圧力モニタされる。また、必要に応じて、文献“ヴェ

【0010】図31に具体的な操作例を示す。この図は成膜の際のガス導入、RF放電のシーケンスを示すもので、例えば、Si₃N₄膜を形成する場合、原料ガスとして、SiH₄（シラン）とN₂（窒素）を用いる。放電を安定化させるためにArガスを加えることもある

6

が、直接的に反応には関与せず、放電のエネルギーロスを引き起こすこともない。SiH₄とN₂の流量は、所望する成膜速度と分解効率、組成比Si:N=3:4から単位時間当たりチャンバ中に供給されるべき必要量を算定しこれにより決定される。これにはチャンバの大きさ、処理面積も関係する。ガスが供給されてから、RFパワーが投入されるまでの時間は、ガスがチャンバ中に拡散するのに必要な時間から決定し、全体の周期Tはガスがチャンバ中を通過し、チャンバ中のガスが完全交換するのに必要な時間から決定する。放電のパルス幅は、導入された原料ガスが分解に要する時間により決定される。以上により基板上には、膜厚が均一で、組成の制御された膜が形成される。また、図32は特開昭62-50472号公報に示されたガス導入のシーケンスの一例であり、この場合においても膜厚が均一で組成の制御されたSiN膜を形成することができる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】ところで、パルスプラズマCVD法を用いた薄膜形成においては、放電のパルス化による平均投入電力の低減、高尖頭値化による反応ガスの分解促進等により低温成膜が可能になると言われているにもかかわらず、薄膜の種類によっては、十分低温で成膜できないものがあった。特に塩素系の反応物を用いた系では、低温成膜時にClが抜けなかった。また、プラズマにより活性化されたHは炭素引き抜きに用いられていたものの、Cl引き抜きには用いられていない。また、パルス放電では定常放電とは異なり、毎回放電を立ち上げるため、平衡状態に達するまでに多種のイオンが発生し、そのイオン密度の時間変化も大きいにも拘らず、こうした現象を考慮した薄膜形成の制御はなされていない。さらに、パルス放電を用いる際、安定した放電が発生しにくいという問題点があった。

【0012】また、高出力パルスプラズマCVD装置を用いた成膜方法では、導入されたガスを十分に分解できるだけのRFパワーやそのパルス幅が確保できればよいが、大面積に処理しようとしてチャンバを大型化したりポンプの排気能力に限界があり、放電開始電圧を維持できる圧力調整が難しかったりする場合、RF電源の能力にも限界があるため、プロセスとしてパワー不足あるいはパワー密度不足、パルス幅不足等の問題が生じる。そのため、組成制御や不純物の除去に対する具体策がなされず、設計通りの膜を成膜することが難しいという問題点があった。また、膜厚分布の均一化に対しても同様で、大面積化に対してはガスがチャンバ中で拡散したタイミングを算定してRF放電を生じさせる方法にも限界があり、さらにチャンバ中にガスが導入される際、バッファタンクの圧力とピエゾバルブの開放時間により各々のガスの流速が異なるためガスの種類によりチャンバ内での分布も異なり、これが膜質の不均一あるいは膜厚の不均一な分布を引き起こす要因となっていた。

【0013】一方、従来のプラズマCVD法においては、組成制御法として、ガス流量・流量比を制御する、不純物引き抜き効果のあるガスを添加する等の方法をとっている。この手法をパルスプラズマCVD法に適用しようとする、ガス流量・流量比を制御する場合、前述したように、RF電源能力の問題からRF放電の1パルス当りのエネルギーで分解できる反応ガス量には限界があるので、成膜速度が低下する。また、不純物引き抜き効果のあるガスを添加する手法を用いる場合、例えば、文献“スィン ソリッド フィルムズ 191号 135-145頁(1990)”(Thin Solid Films, 191(1990)135-145)中のFig. 5やFig. 6に記載されているように水素のパルスの導入回数をふやすことにより炭素の含有量を低減し、抵抗値を低減する効果が認められている。しかし、このようなメインのパルス放電の後の水素ガスの放電を繰り返す行の場合、水素ガス単独では放電開始、また維持させにくい等の問題点があった。

【0014】また、従来のプラズマCVD法においては、膜厚の均一化として、反応ガス導入ガスノズルまたは導入口を工夫し、ガスをシャワー状に供給できるようにする(例えば、実開平2-131550号公報「プラズマCVD装置の電極構造」参照のこと)、あるいは反応チャンバ内の処理圧を低下させ拡散を促進させる、基板温度を上昇させる、基板保持台に回転機構を設ける等の手法が採られていた。しかし、この手法をパルスプラズマCVD法に適用しようとする、ガスノズルや電極構造を改造してもガスを断続的に供給する効果がなくなるという問題点があった。一般に反応チャンバ内の処理圧はパルスプラズマCVD法の方が通常のプラズマCVD法よりも元々低いので、基板温度を上昇させるとアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基材に損傷が生じ易く、基板保持台に回転機構を設けると塵塵の原因となる等の問題点があった。

【0015】この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、品質の優れた膜を低温で形成するとともに、膜質及び膜厚分布を制御することができる薄膜形成方法及びその装置を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明に係る薄膜形成法は、基板に負のDCパルスバイアスを印加し、このDCパルスバイアスのパルス幅、振幅、およびRF供給パルスとのタイミングのうち少なくとも1つを変化させて成膜を行うものである。

【0017】また、請求項2の発明に係る薄膜形成法は、反応ガスの1つとして塩化物を用い、上記塩化物の供給・分解過程と、塩化物を供給しないでプラズマ中で活性化された水素により塩素を引き抜く過程とを備えるものである。

【0018】また、請求項3の発明に係る薄膜形成法

は、請求項2の塩素引き抜き過程と共に塩化物を供給しないで所望の組成を得るための膜合成過程を備えるものである。

【0019】また、請求項4の発明に係る薄膜形成法は、放電安定化用のArガスを少なくともRF電圧印加時に存在するように供給し、かつ反応炉内が激しく圧力変化しないように供給量を徐々に変化させるものである。

【0020】また、請求項5の発明に係る薄膜形成法は、通常のパルス放電の間に、このパルス放電より短い周期でArのみのパルスプラズマを発生させるものである。

【0021】また、請求項6の発明に係る薄膜形成法は、複数の反応ガスのうち、解離エネルギーの高いガスの1周期当りの断続的導入回数を解離エネルギーの低いガスより多くし、ガスの分解を促進させるものである。

【0022】また、請求項7の発明に係る薄膜形成法は、複数の反応ガスを分解・プラズマ化する際に、解離エネルギーの高いガスを分解するのを助け、かつ膜中不純物を除去する作用を有する補助ガスを解離エネルギーの高いガスと同時に導入し、該解離エネルギーの高いガスの分解を促進させ、次いでこの補助ガスを分解・プラズマ化し活性化させて膜中の不純物を除去するものである。

【0023】また、請求項8の発明に係る薄膜形成法は、複数の反応ガスのうち2種以上の反応ガスを予め混合した後にこの混合ガスを反応炉内に導入するものである。

【0024】また、請求項9の発明に係る薄膜形成法は、複数の反応ガスのうち、単独で導入する反応ガスを予め活性化した後に反応炉内に導入するものである。

【0025】また、請求項10の発明に係る薄膜形成法は、成膜中の膜厚分布に応じて上記複数の反応ガスを選択導入し、これら選択された反応ガスの各々の導入時期に同期してRF放電を生じさせ、これらの反応ガスを分解するものである。

【0026】また、請求項11の発明に係る薄膜形成装置は、電極間に絶縁物から構成される支持体により支持され、反応ガスの分解生成物を通して穴が形成された板を設置し、この分解生成物を穴を通して後に基板上に堆積させ膜とするものである。

【0027】また、請求項12の発明に係る薄膜形成装置は、複数の反応ガス導入管各々に分岐管を設け、これら分岐管と反応炉との間にこれら分岐管各々から導入される反応ガスを混合し均一な混合ガスとする混合室を設けたものである。

【0028】また、請求項13の発明に係る薄膜形成装置は、反応ガス導入管各々の反応炉側及び混合室と反応炉との間それぞれに断続開閉可能な開閉機構を設け、これら開閉機構に、これら開閉機構の開閉を制御するため

の制御手段を設けたものである。

【0029】また、請求項14の発明に係る薄膜形成装置は、反応ガス導入管各々の反応炉側に、反応ガスを活性化するためのガス活性手段を設けたものである。

【0030】また、請求項15の発明に係る薄膜形成装置は、反応ガス導入管各々に、複数の分岐管のいずれかを選択する分岐管選択手段を設け、これら分岐管選択手段の複数の分岐管各々に、これら分岐管により導入される反応ガスを混合する混合室を設けたものである。

【0031】また、請求項16の発明に係る薄膜形成装置は、複数の混合室と反応炉との間各々に断続開閉可能な開閉機構を設け、これら開閉機構に該開閉機構の開閉を制御する制御手段を設けたものである。

【0032】また、請求項17の発明に係る薄膜形成装置は、反応炉内に成膜中の膜厚分布を測定するための膜厚分布測定手段を設け、前記制御手段に、膜厚分布に応じて導入する反応ガスを選択し、導入される各反応ガスまたは各混合反応ガスのいずれかの導入時期に同期して各々RF放電を生じさせるRF放電制御手段を設けたものである。

【0033】

【作用】請求項1の発明における薄膜形成法は、基板に負のDCパルスバイアスを印加し、このDCパルスバイアスのパルス幅、振幅、およびRF供給パルスとのタイミングのうち少なくとも1つを変化させて成膜を行うので、発生する各種イオンから成膜に効果のあるイオンを選択して成膜できることから、膜質の制御が可能となり高品質の膜を低温で形成することができる。

【0034】また、請求項2の発明における薄膜形成法は、反応ガスの1つとして塩化物を用い、上記塩化物の供給・分解過程と、塩化物を供給しないでプラズマ中で活性化された水素により塩素を引き抜く過程とを備えるので、塩化物が未分解のまま堆積することを防止し、低温でC1量の少ない膜を得ることができる。

【0035】また、請求項3の発明における薄膜形成法は、請求項2の塩素引き抜き過程と共に塩化物を供給しないで所望の組成を得るための膜合成過程を備えるので、低温でC1量の少ない高品質な合成膜を得ることができる。

【0036】また、請求項4の発明における薄膜形成法は、放電安定化用のArガスを少なくともRF電圧印加時に存在するように供給し、かつ反応炉内が激しく圧力変化しないように供給量を徐々に変化させるので、RF電力や反応ガスの供給パルス周期を長くしても、安定な放電が得られ成膜が行える。

【0037】また、請求項5の発明における薄膜形成法は、通常のパルス放電の間に、このパルス放電より短い周期でArのみのパルスプラズマを発生させるので、RF電力や反応ガスの供給パルス周期を長くしても、安定な放電が得られ成膜が行える。

【0038】また、請求項6の発明における薄膜形成法は、複数の反応ガスのうち、解離エネルギーの高いガスの1周期当りの断続的導入回数を解離エネルギーの低いガスより多くするので、RF放電の1パルス当りのエネルギーで分解できるガス量に限界があった場合においても、解離エネルギーの高いガスの導入量をRF放電の1パルス当りのエネルギーで分解できる量に制御することにより、簡便に組成制御を行うことが可能となる。従って、化学量論的組成に近い薄膜を形成することが可能となる。

【0039】また、請求項7の発明における薄膜形成法は、複数の反応ガスを分解・プラズマ化する際に、解離エネルギーの高いガスを分解するのを助け、かつ膜中不純物を除去する働きを有する補助ガスを解離エネルギーの高いガスと同時に導入するので、RF放電により補助ガスが分解し、生成した活性なラジカルが解離エネルギーの高いガスの分解を促進させ、また、第3体効果により衝突頻度が向上し解離エネルギーの高いガスの分解を促進させる。また、この補助ガスをRF放電により分解・プラズマ化し活性化することにより、膜中の不純物を効果的に除去する。

【0040】また、請求項8の発明における薄膜形成法は、複数の反応ガスのうち、2種以上の反応ガスを予め混合した後に反応炉内に導入するので、反応炉内におけるこれらの反応ガスの分布がほぼ均一となり、基板上に形成される膜の組成が均一となる。

【0041】また、請求項9の発明における薄膜形成法は、単独で導入する反応ガスを予め活性化した後に反応炉内に導入するので、このガスの導入に対してはRF放電を生じさせる必要がなく、平均パワーを抑制することができ、一層低温化を進めることが可能となる。また、このガスは活性化されているので不純物の堆積を抑制することが可能となる。

【0042】また、請求項10の発明における薄膜形成法は、成膜中の膜厚分布に応じて複数の反応ガスを選択導入し、これら反応ガスの各々の導入時期に同期してRF放電を生じさせるので、反応炉内のガス導入口から排気口に至る反応ガスの分布を制御し、膜厚の分布が均一化する。従って、より精度の高い膜厚及び膜質の均一化を図ることが可能になる。

【0043】また、請求項11の発明における薄膜形成装置は、電極間に絶縁物からなる支持体により支持され、穴が形成された板を設置したので、プラズマにより分解した反応ガスの分解物を穴を有する板を通過させることにより、付着確率の高い物質をこの板に付着させて分解物から除去し、膜厚及び膜質の均一な薄膜が得られる。

【0044】また、請求項12の発明における薄膜形成装置は、複数の反応ガス導入管各々に分岐管を設け、これら分岐管と反応炉との間に反応ガスを混合する混合室

を設けたので、反応炉内の複数の反応ガス各々の分布が均一となり、膜厚及び膜質の均一な薄膜が得られる。

【0045】また、請求項13の発明における薄膜形成装置は、複数の反応ガス導入管各々の反応炉側及び混合室と反応炉との間各々に断続開閉可能な開閉機構を設け、これら開閉機構に開閉を制御する制御手段を設けたので、反応炉内への反応ガスの導入量を制御することができ、反応炉内の反応ガスの経時的な組成変動が小さくなる。従って、膜厚及び膜質が一層均一な薄膜が得られる。

【0046】また、請求項14の発明における薄膜形成装置は、複数の反応ガス導入管各々の反応炉側に、反応ガスを活性化するガス活性手段を設けたので、RF放電を生じさせることなく反応ガスを活性化し、平均パワーを抑制することが可能になる。

【0047】また、請求項15の発明における薄膜形成装置は、複数の反応ガス導入管各々に、複数の分岐管のいずれかを選択する分岐管選択手段を設け、これら分岐管選択手段の複数の分岐管各々に複数の反応ガスを混合する混合室を設けたので、反応炉内の複数の反応ガス各々の分布が均一となり、膜厚及び膜質の均一な薄膜が得られる。しかも、複数の混合室を適宜用いることにより反応炉内の反応ガス各々の分布がさらに均一化され、薄膜の均一性が向上する。

【0048】また、請求項16の発明における薄膜形成装置は、複数の混合室と反応炉との間各々に断続開閉可能な開閉機構を設け、これら開閉機構に開閉を制御する制御手段を設けたので、反応炉内への反応ガスの導入量を制御することができ、反応炉内の反応ガスの経時的な組成変動がさらに小さくなる。従って、膜厚及び膜質がさらに均一な薄膜が得られる。

【0049】また、請求項17の発明に係る薄膜形成装置は、反応炉内に成膜中の膜厚分布を測定する膜厚分布測定手段を設け、上記制御手段に、膜厚分布に応じて導入する反応ガスを選択し、導入される各反応ガスまたは各混合反応ガスの導入時期に同期して各々RF放電を生じさせるRF放電制御手段を設けたので、反応炉内における複数の反応ガス各々の分布を均一化するとともに、膜厚分布に応じて導入する反応ガスを選択し、分布の均一化を図る。さらに、反応ガス導入に同期したRF放電のタイミングを制御することで導入口から排気口への分布を制御することができ、より精度の高い膜厚及び均一な膜質の薄膜が得られる。

【0050】

【実施例】

実施例1. 以下、この発明の実施例を図について説明する。図2は、この発明の薄膜形成法が適用されるパルスプラズマCVD装置の概略構成図である。このプラズマCVD装置では、放電電源として周期、パルス幅、振幅が可変なパルスRF電源51を用いる。次に動作につい

て説明する。このRF電源51からでたRF電圧は整合回路52を通り、反応炉53内に設置された容量性放電電極54、55に送られる。反応ガスは、各反応ガス導入管56に取り付けられた流量計57を通してバッファタンク58に蓄えられた後、ピエゾバルブ59を電気信号でパルスのように開くことによりパルスのようにガス導入口60から供給される。その際、電気信号を操作することにより、供給する反応ガスの供給時間およびRFに対するタイミングが操作できる。基板62はRF電極54とは絶縁されている試料台63に設置される。この基板62に、接地された反応炉53に対して、負のパルスバイアスを基板バイアス電源64により印加する。このパルスバイアスは、そのパルス幅、振幅およびRFパルスに対するタイミングの操作が可能である。

【0051】反応炉53内に反応ガスをパルス供給しながら、RF電圧をパルスRF電源51により放電電極54、55間に印加してプラズマを生成し、基板62上に薄膜を形成する。その際、発生したイオン密度の時間変化を例えば発光分光法により計測し、成膜に効果のあるイオン密度が高い期間だけ負のDCバイアスを印加するようパルスの形状を操作して成膜を行う。

【0052】請求項1の発明の一実施例として、例えば H_2 をキャリアガスとしてバブリングすることによって得られる $TiCl_4$ と、 H_2 、 Ar 、 N_2 を反応ガスとして TiN 膜を形成することを考える。図1はこの時のRFパルスとイオン密度の変化を示したものである。反応ガスをパルスのように供給し、図1のRFパルス71の幅を $100\mu s \sim 1ms$ とする場合、 $TiCl_4$ の分解の定数数が大きいので、 Ti^+ と N_2^+ のイオン密度の時間変化はそれぞれ図1の曲線72、73のようになる。ここで、基板に対して Ti イオン密度が高い期間のみ、図1の74の形状で振幅が $50 \sim 500V$ の負のパルスバイアスを印加してイオンを引き出して成膜を行う。

【0053】この結果、 $TiCl_4$ から分解された Ti イオンや N_2 、 N イオンがバイアスによって多く引き出されるため、膜中に含まれる Cl 量が低減され、低温で良質の TiN 膜が得られる。

【0054】実施例2. 次に請求項1の発明の他の実施例について説明する。従来はバイアス印加時にイオンのエネルギーが高すぎると得られた膜がイオン衝撃によりダメージを受けるという問題があった。その反面、付着力の高い膜を得るためにはある程度のイオンエネルギーが必要とされていた。そこで、実施例1における負バイアス74の振幅を変化させて、基板に到達するイオンのエネルギーを操作しながら成膜を行う。例えば、成膜開始後は $400 \sim 600V$ として付着力の高い膜を形成する。この状態で $10 \sim 30$ 分成膜後、負バイアスの振幅を $50 \sim 100V$ と小さくして、膜へのダメージを抑えて成膜を行う。この結果、形成された膜にダメージを与えることなく、付着力の高い膜を得ることができる。

【0055】実施例3. 請求項1の発明のさらに他の実施例として、例えば、反応ガスとしてSiH₄およびAr等の不活性ガスを用いて、 α -SiH膜を形成することを考える。従来から未結合Hが混在するという問題があり、この低減が必要である。ここでは実施例1と同様に、RF、反応ガス共にパルス供給し、発生するイオン密度を発光分光法により測定する。SiH₄とArの流量比を1/2~1/3とし、RFパワーは40~50kWとする。高いピークパワーを用いるためSiH₄の分解が進み、SiHイオンの時間変化は図3の75のようになる。ここではSiH₄が完全に分解されないように、RFのパルス幅を71のようにSiHイオン密度が最大になる時点までに設定する。そして、SiHイオン密度の多い期間だけ負のパルスバイアス74を印加して、SiHイオンを基板に引き出して成膜を行う。この結果、膜組成の制御された未結合Hの少ない良質の α -SiH膜が得られるようになった。

【0056】実施例4. 請求項2の発明の一実施例として、例えば、TiCl₄、H₂、Arを用いて、Ti膜を形成することを考える。この場合のRF電力、反応ガスの供給パターンを図4に示す。ここでは、Arは放電の安定化のために用いている。TiCl₄ 102を10~40sccmのH₂キャリアガスを用いて20~25ms間のパルス供給する。他のH₂ 104、Ar 105はそれぞれ400~800sccm、90~200sccmの流量でTiCl₄と同じタイミングで5~10ms間供給する。このガス供給開始時間から15~25ms遅れて、パルス幅100~150 μ sとした40~50kWのRF電力101を投入し、パルスプラズマを発生させる。このパルスプラズマを2、3回繰り返してTiCl₄の供給・分解過程を実施した後、さらにTiCl₄を供給しないパルスプラズマを20~30msの周期で8~20個発生させ、Cl引き抜き過程を実施する。この2つのパルスパターンの繰り返しによりTi膜の形成を行う。この結果、純度の高いTi膜が低温で形成できる。

【0057】実施例5. 請求項2の発明の他の実施例として、実施例4と同じ反応ガスを用いて、Ti膜を形成することを考える。図5のように、TiCl₄ 102のみをパルス供給し、RF電力101および他の反応ガスH₂ 104、Ar 105は定常的に供給してTi膜の形成を行う。この場合は、RFパワーは100~1000Wのものを扱い、ガス流量は実施例4と同じものを用いる。この結果、低RF電力でClの少ないTi膜が低温で形成できる。

【0058】実施例6. 請求項2の発明のさらに他の実施例として、反応ガスとして、AlCl₃、H₂、Arを用いて実施例4と同様の方法によりAl膜を形成する。この結果、高純度のAl膜が低温で形成できる。

【0059】実施例7. 請求項3の発明の一実施例とし

て、例えば、塩化物としてTiCl₄を用いて、TiN膜を形成することを考える。反応室としては図28のような従来のものを用いる。図6は他にN₂、H₂、Arを用いる場合のRF電力と反応ガスの供給パターンを示したものである。Arは放電の安定化のために用いている。TiCl₄ 102を10~40sccmのH₂キャリアガスを用いて20~25ms間のパルス供給する。他のN₂ 103、H₂ 104、Ar 105はそれぞれ50~200sccm、400~800sccm、90~200sccmの流量でTiCl₄と同じタイミングで5~10ms間供給する。このガス供給開始時間から15~25ms遅れてパルス幅100~150 μ sとしたピークパワー40~50kWのパルスRF電力101を投入し、パルスプラズマを発生させる。このパルスプラズマを2、3回繰り返してTiCl₄供給・分解過程を実施した後、さらにTiCl₄を供給しないパルスプラズマを20~30msの周期で8~20個発生させ、窒化およびCl引き抜き過程を実施する。この2つのパルスパターンの繰り返しによりTiN膜の形成を行う。なお、N₂パルス数については常に供給しなくてもよく、必要に応じて変化させる。この結果、未分解のTiCl₄から塩素を引き抜くことができ、低温でCl量の少ない高品質なTiN膜が得られる。

【0060】実施例8. 請求項3の発明の他の実施例として、実施例7と同じ反応ガスを用いて、TiN膜を形成する場合、図7のように、TiCl₄ 102のみをパルス供給し、RF電力101および他の反応ガスN₂ 103、H₂ 104、Ar 105は定常的に供給する。この場合は、RF電力101は100~1000Wのものを扱い、ガス流量は実施例7と同じものとする。この結果、低RFパワーでClの少ないTiN膜が低温で形成できる。

【0061】実施例9. 請求項3の発明のさらに他の実施例として、例えば、反応ガスとしてAlCl₃、N₂、H₂、Arを用いて、実施例7と同様の成膜を行う。この結果、Clの少ない高品質のAlN膜が得られる。

【0062】実施例10. 次に請求項4の発明について説明する。図28、29を用いて従来例で説明した特開昭62-50472号公報においては、Arガスは反応ガスの交換促進のために用いており、RF投入直後にArガスを供給している。ここでは、Arガスを放電安定化のために用い、Arガス供給直後にRFを投入してArプラズマを発生させる。特にパルスプラズマ周期が100msを越える場合、反応室内のガス圧変化が激しいため、放電が不安定になることがあった。

【0063】そこで、パルスプラズマ法において、図8のようなガス供給を行う。つまり反応室内の圧力変化を緩やかにするためAr供給105のみを穏やかに変化させ、Arの供給は止めることなく少量供給し続ける。他

のガスは実施例7と同様に供給する。こうしたことにより、反応室内の圧力変化を緩やかにする。なお、この形状はRF電力と反応ガスの供給周期の変化にあわせ、最適のものを選択する必要がある。この結果、放電の安定化を図ることができ、RFや反応ガスの供給周期によらず、安定した放電のもとで成膜が行えるようになった。

【0064】実施例11. 次に請求項4の発明の他の実施例について説明する。実施例10において、図9のように、RF電力101、 TiCl_4 102、 N_2 103、 H_2 104はパルス供給し、Ar 105だけを定常的に供給することにより成膜を行う。この結果、放電の安定化を図ることができ、RFや反応ガスの供給周期によらず、安定した放電のもとで成膜が行えるようになった。

【0065】実施例12. 次に請求項5の発明の一実施例として、同じく、RFパルスの供給周期が短い場合に放電が不安定になるという問題に対し、図10のような反応パターンを考える。つまり、 TiCl_4 102、 N_2 103、 H_2 104、Ar 105を100ms以上の供給周期でパルス供給した場合、放電の安定化のためにさらに短い周期でAr 105とRF電力101をその周期が20~30msになるように数個発生させる。この結果、放電の安定化を図ることができ、RFや反応ガスの供給周期によらず、安定した放電のもとで成膜が行えるようになった。

【0066】実施例13. 次に請求項6の一実施例として、例えば、主原料ガスとして SiH_4 （シラン）と N_2 （窒素）を用い Si_3N_4 膜を形成する方法について説明する。図11は高出力パルスプラズマCVD装置の概略を示す構成図である。このプラズマCVD装置では、排気装置により真空排気されたチャンバ（反応炉）201の中に、ポンプあるいはシリンダ208から供給された反応ガス（ここでは主原料ガスの SiH_4 、 N_2 に H_2 、Arを加えた4種のガスを用いる）は流量制御装置（マスフローコントローラ）209により、各々のガス流量が設定され、一旦バッファタンク210に貯められ、高速応答のバルブ（例えば、ピエゾバルブ）211を介して一気に導入される。導入された反応ガスがチャンバ201内に拡散されると、RF電源203より供給され、マッチングボックス204を介してチャンバ201内に投入され、電極202および205の間に印加されたRF電力により、反応ガスはプラズマ化され分解し、基板206上に所望の膜が形成される。反応ガスが導入される高速応答のバルブ211とRFパワーの投入はパルスジェネレータ212により同期されている。なお、導入された反応ガスは真空計207により圧力モニタされる。また、必要に応じて、電極202及び205に水冷管を設け、基板冷却を行う。

【0067】次に動作について説明する。図12に具体的な操作例を示す。例えば、 Si_3N_4 膜を形成する場

合、主原料ガスとして、 SiH_4 （シラン）と N_2 （窒素）を用いる。放電を安定化させるためにArガスを加えることもあるが、このArガスは直接的に反応に関与せず、放電のエネルギーロスを引き起こすこともない。 SiH_4 と N_2 の流量は、所望する成膜速度と分解効率、組成比 $\text{Si}:\text{N}=3:4$ から単位時間当たりチャンバ201中に供給されるべき必要量を算定し、これにより決定される。これにはチャンバ201の大きさ、処理面積も関係する。ガスが供給されてからRF電力が投入されるまでの時間は、ガスがチャンバ201中に拡散するのに必要な時間から決定され、全体の周期Tはガスがチャンバ201中を通過し、チャンバ201中のガスが完全交換するのに必要な時間から決定される。放電のパルス幅は、導入された原料ガスが分解に要する時間により決定される。

【0068】ところが、主原料ガスである SiH_4 （シラン）は電子解離エネルギーが各々約4~8（8は全解離）eV、また N_2 （窒素）は24eVと大きく異なるため、 N_2 の分解率が小さく特に SiH_4 と N_2 を同時に導入して放電を生じさせると、分解エネルギーの小さい SiH_4 から選択的に分解されるためにNの不足した膜となり、組成制御された Si_3N_4 膜を形成することが難しい。そこで図12に示すように、不足分のNを補うために、 N_2 の導入とこれを分解するためのRF放電の回数を多くし、組成制御を行う。図12は上記考えに基づき、決定されたパラメータで成膜を実施するときのガス導入、RF放電のシーケンスを示す。ここで設定値の例を示すと、RF出力40~50kW、パルス幅 τ : 100~200 μs 、ピエゾバルブ開口時間 t : 5~数十ms、周期 T_1 : 30~100ms、ガス流量: SiH_4/N_2 : 50sccm、 N_2 : 300sccm、 H_2 : 300sccmである。

【0069】以上の方法により、基板には組成の制御された膜が形成される。この効果を図13に示す。図により、 N_2 の導入回数を多くすることにより Si/N が3/4に近づくことが分かる。

【0070】以上説明したように、この実施例の薄膜形成法によれば、解離エネルギーの高いガスの導入とこれを分解するためのRF放電の回数を多くしたので、簡便に組成制御を行うことができ、従って化学量論的組成に近い薄膜を形成することができる。

【0071】実施例14. 次に請求項6の別の実施例について説明する。主原料ガスとして TiCl_4 （四塩化チタン）と N_2 （窒素）を用い TiN 膜を形成する例について説明する。装置は図11に示したものを用いるが、 TiCl_4 は液体のためキャリアガスを必要とし TiCl_4 の貯められたバッファタンク210からチャンバ201までの配管は例えば60℃に加熱される。またチャンバ201の周囲も例えば同じ60℃に加熱される。

【0072】 $TiCl_4$ の電子解離エネルギーは約4 eVで、実施例13の SiH_4 とほぼ同じである。そのため、 Si_3N_4 膜形成時と同様に組成制御が難しくN不足となる。そこで実施例13と同じく、不足分のNを補うために、 N_2 の導入とこれを分解するためのRF放電の回数を多くし、組成制御を行う。図12において、 SiH_4 を $TiCl_4/H_2$ (キャリアガス) と入れ替えれば、ガス導入、RF放電のシーケンスとなる。 N_2 の導入とこれを分解するためのRF放電の回数を多くすることで、 TiN の組成比が1:1に近づくことが確認された。以上により、化学量論的組成に近い薄膜を形成することができる。

【0073】実施例15. 次に請求項6の別の実施例について説明する。主原料ガスとして $TiCl_4$ (四塩化チタン) と CH_4 (メタン) を用い TiC 膜を形成する例について説明する。装置は図11と同様であるが、実施例14と同様 $TiCl_4$ を用いるため、キャリアガスを必要とし $TiCl_4$ の貯められたバッファタンク210からチャンバ201までの配管は例えば60℃に加熱される。またチャンバ201の周囲も例えば同じ60℃

に加熱される。
【0074】 $TiCl_4$ の電子解離エネルギーは約4 eVで、 CH_4 (メタン) は8 eV (全解離エネルギー) で CH_4 の分解は $TiCl_4$ より効率が低い。そのため、組成制御が難しく TiC 膜形成時にC不足となる。そこで実施例13、14と同様、不足分のCを補うために、 CH_4 の導入とこれを分解するためのRF放電の回数を多くし、組成制御を行う。図12において、 SiH_4 を $TiCl_4/H_2$ (キャリアガス) と、 N_2 を CH_4 と入れ替えたものが、ガス導入、RF放電のシーケンスとなる。 CH_4 の導入とこれを分解するためのRF放電の回数を多くすることで、 TiC の組成比が1:1に近づくことが確認された。以上により、化学量論的組成に近い薄膜を形成することができる。

【0075】実施例16. 次に請求項7の一実施例として、例えば主原料ガスとして SiH_4 (シラン) と N_2 (窒素) を用い Si_3N_4 膜を形成することについて説明する。装置は図11に示した高出力パルスプラズマCVD装置を用いる。

【0076】具体的な操作パラメータの設定も実施例14と同様、以下の通りである。例えば、 Si_3N_4 膜を形成する場合、主原料ガスとして、 SiH_4 (シラン) と N_2 (窒素) を用いる。放電を安定化させるために Ar ガスを加えることもあるが、直接的に反応には関与せず、放電のエネルギーロスを引き起こすこともない。 SiH_4 と N_2 の流量は、所望する成膜速度と分解効率、組成比 $Si:N=3:4$ から単位時間当たりチャンバ201中に供給されるべき必要量が算定され、決定される。これにはチャンバ201の大きさ、処理面積も関係する。ガスが供給されてから、RF電力が投入されるまで

の時間は、ガスがチャンバ201中に拡散するのに必要な時間から決定され、全体の周期Tはガスがチャンバ201中を通過し、チャンバ201中のガスが完全交換するのに必要な時間から決定される。放電のパルス幅は、導入された原料ガスが分解に要する時間により決定される。

【0077】ところが、主原料ガスである SiH_4 (シラン) と N_2 (窒素) は電子解離エネルギーが各々約4~8 (8は全解離) eVと24 eVと大きく異なるため、 N_2 の分解率が小さく特に SiH_4 と N_2 を同時に導入して放電を生じさせると、分解エネルギーの小さい SiH_4 から選択的に分解され、Nの不足した膜となり、組成制御された Si_3N_4 膜を形成することが難しい。また、 SiH_4 はチャンバ中の残留O (酸素) と結合しやすく膜中に酸素を取り込み易いため、一層組成制御が難しいものとなっている。そこで、図14に示すように、不足分のNを補うために、 N_2 の導入時には H_2 を同時に導入する。 H_2 の解離エネルギーは約8 eVで N_2 よりも解離し易く、解離された活性なHと N_2 の反応により N_2 を分解する。これによりN不足は解消され組成制御が可能となる。さらに N_2 の導入とは別に H_2 の導入、RF放電の投入シーケンスにより、活性なHは膜中の酸素を取り除く働きをし、膜中不純物(O)の抑制効果も得ることが可能となる。図14は上記考案に基づき、決定されたパラメータで成膜を実施するときのガス導入、RF放電のシーケンスを示す。

【0078】以上の方法により、基板206上に組成が制御され、酸素の混入が抑制された膜を形成することができる。この効果を図15に示す。 N_2 の導入と同時に H_2 の導入とこれに同期したRF放電、さらに別に H_2 の導入とこれに同期したRF放電を行うことにより Si/N が3/4に近づき、酸素の混入率を低下させることができる。さらに、 H_2 の単独の導入シーケンスがあるが、 H_2 は N_2 の分解補助ガスとしても導入され、チャンバ201中に H_2 ガスが他のガスと導入され、放電されるシーケンスが前後に配置されているので、RF放電を安定させることができ、 H_2 単独導入回数の割合が極端に大きく増加しない限り放電を安定させ、プロセスも安定し、高品質の膜を形成することができる。

【0079】実施例17. 次に請求項7の別の実施例として、例えば、主原料ガスとして $TiCl_4$ (四塩化チタン) と CH_4 (メタン) を用い TiC 膜を形成することについて説明する。装置は図11に示したものをを用いるが、実施例14と同様 $TiCl_4$ を用いるため、キャリアガスを必要とし $TiCl_4$ の貯められたバッファタンク210からチャンバ201までの配管は例えば60℃に加熱される。またチャンバの周囲も例えば同じ60℃に加熱される。

【0080】 $TiCl_4$ の電子解離エネルギーは約4 eVで、 CH_4 (メタン) は8 eV (全解離エネルギー)

で CH_4 の分解は TiCl_4 より効率が低い。そのため、組成制御が難しく TiC 膜形成時に C 不足となる。また、 TiCl_4 も SiH_4 と同様、チャンバ中の残留酸素と結合しやすく膜中に酸素を取り込み易いため、一層組成制御が難しいものとなっている。そこで実施例16と同様、不足分の C を補うために、 CH_4 の導入時に H_2 を同時に導入する。 H_2 の解離エネルギーは約8 eVで CH_4 とほぼ同じであるが、 H_2 あるいは解離された活性な H の存在により CH_4 の分解反応は促進される。これにより C 不足は解消され組成制御が可能となる。さらに CH_4 の導入とは別に H_2 の導入、RF放電の投入シーケンスにより、活性な H は膜中の酸素を取り除く働きをし、膜中不純物(O)の抑制効果も得ることが可能となる。図14において、 SiH_4 を TiCl_4 / H_2 (キャリアガス) に、 N_2 を CH_4 に読み替えたものが、ガス導入、RF放電のシーケンスとなる。 CH_4 の導入と同時に H_2 の導入とこれに同期したRF放電、さらに別に H_2 の導入とこれに同期したRF放電を行うことにより TiC の組成比が1:1に近づき、酸素の混入率が低下していることが確認された。以上により、 CH_4 の分解を促進させることができ、膜中の不純物(O)を抑制することができる。

【0081】実施例18。次に請求項11の一実施例を図を用いて説明する。図16はこの発明の一実施例の高出力パルスプラズマCVD装置を示したもので、実施例13の高出力パルスプラズマCVD装置に、絶縁体に支持された多孔板213を電極202、205間に配置している。多孔板213の材質は絶縁体からなるものであっても、導電体で絶縁体で支持されたものであってもよい。また、金属板に絶縁物をコーティングしたものであ

【0082】図17に本実施例の多孔板213の一例を示すが、多孔板213の有する穴214は、穴径を処理圧力における分子の平均自由行程と同等以下とする。図16に示す本装置の場合、 $0.01 \leq P \leq 1 \text{ Torr}$ であるから、分子の平均自由行程は数 $100 \mu\text{m}$ となり、穴214の径は 1 mm 以下となる。板厚 l は特に限定しないが、穴径 d に対し、 $l/d > 2$ 程度が望ましい。

【0083】ここで、例えば、主原料ガスとして SiH_4 と N_2 を用いて Si_3N_4 膜を形成する場合について説明する。上述した実施例13、15と同様の操作に従って成膜を行う時、放電による分解物は、本実施例による多孔板213の穴214を通過して基板206上に到達し、膜が形成される。 SiH_4 の分解物は例えば、 Si 、 SiH 、 SiH_2 、 SiH_3 であるが、分解物によって付着確率(β)は異なり、 $\beta_{\text{SiH}_3} \sim 0.1$ 、 $\beta_{\text{SiH}_2} = 10^{-2} \sim 10^{-3}$ である。従って、分解物が多孔板213を通過する際、穴214の径をその処理圧力における分子の平均自由行程程度以下にしておけば、多孔板213の表面あるいは穴214の側壁に少なくとも1回は衝

突するが、付着確率が高いものはこの衝突が繰り返されると、付着が進み、多孔板213を通過できるのは付着確率の小さなものにほぼ限定される。この通過した付着確率の小さな分解物は、被処理物の基板206表面においても衝突、一部付着、一部反射を繰り返して膜形成に至るので、均一な膜を形成することができる。

【0084】実施例19。次に請求項11の別の実施例を図について説明する。図18は本実施例の多孔板213の一例を示したものであり、上記実施例18における多孔板213の条件を満足するようであれば、図18のように薄板を一定間隔を有して多層に配置しても同様な効果が得られる。

【0085】実施例20。次に請求項11の別の実施例を図について説明する。被処理物(基板)216がウエハのような基板206と異なり電極202、205方向に凹凸が形成されている場合、図19または図20に示すように被処理物216の凸部では開口率を小さくし(穴径を小さくし)凹部では開口率を大きく(穴径を大きく)する、あるいは被処理物216の凸部では多孔板213の厚さを厚くし、凸部では薄くする等の方法で、分解物の多孔板通過における衝突頻度を制御することにより付着確率の小さな分解物のみ通過させることができ、3次元形状の均一性を確保することができる。

【0086】実施例21。次に請求項13の一実施例を図について説明する。図21はこの発明の一実施例を示したものであり、図11に示した実施例13の高出力パルスプラズマCVD装置の複数のガスの導入口を変更したものである。図において、221は複数のガスを導入する際に予め混合しておくための予混合タンク、222は例えばピエゾバルブ等から構成されたもので予混合タンクからのガスをチャンバ内へ一気導入するための高速応答のバルブ(開閉機構)、223は単独導入と混合導入を制御するためのパルスジェネレータ212に制御された3方向バルブである。

【0087】図22はこの実施例のプラズマCVD装置の操作例を示すもので、図中の例①、②中の予混合タンクからの導入を、単独導入する経路によることを示す。図中の例①に示すように、 SiH_4 、 H_2 、 N_2 (Ar が入る場合もある)のいずれか2種以上を導入する際は、予混合タンクを通して導入し、単独導入する際は単独導入口から導入する。また図中の例②に示すように、 SiH_4 、 H_2 、 N_2 (Ar が入る場合もある)のいずれか2種以上を導入する際は、予混合タンク221を通して導入するが、単独導入する際は単独導入口以外に予混合タンク221を通して導入してもよい。このように予混合タンク221とこれに直結した高速バルブ222を設けたので、各々のガスの導入口の位置に依存する膜厚分布が解消され、膜厚の均一化または膜質の均一化を図ることができる。

【0088】実施例22。次に請求項13の別の実施例

を図について説明する。上記実施例21は Si_3N_4 膜形成について示したが、 TiC 膜形成についても、同様な効果が認められた。

【0089】実施例23. 次に請求項14の一実施例を図について説明する。図23は図21に示した高出力パルスプラズマCVD装置の単独でガスを導入する導入口に、ガス活性装置を配置したもので、図において、231はガスを活性化するための、MW（マイクロ波）放電装置（ガス活性手段）、232はマイクロ波電源、233はマイクロ波を伝送するための導波管である。

【0090】この装置では、図22中の例①において H_2 ガスを単独で導入する際に、MW放電装置231によりマイクロ波放電を発生させて H_2 を活性化した後、チャンバ201内に導入することによって、膜中の不純物を低減させることができ、さらに、例えばRF放電 τ_2 を省略することができ、平均パワーを低下させ低温化に寄与することができる。

【0091】実施例24. 次に請求項14の別の実施例について説明する。この装置は図23においてガスを活性化するためのMW（マイクロ波）放電装置231を紫外光ランプや紫外レーザ等の光励起装置に変更したものである。本構成の装置においても実施例23と同様に、 H_2 は光励起により活性化され、膜中の不純物低減を図ることができ、さらに、例えばRF放電 τ_2 を省略することができ、平均パワーを低下させ低温化に寄与することができる。

【0092】実施例25. 次に請求項14の別の実施例について説明する。この装置は図23においてガスを活性化するためのMW（マイクロ波）放電装置231をDC電源によるグリッド電極構成に変更したもので、導入管を一部改造してイオン化室としている。この場合、イオン化室は高速バルブの後段に配置される。本構成の装置においても実施例23と同様に、 H_2 は導入される際にイオン化され、活性化されるため、膜中の不純物低減を図ることができ、さらに、例えばRF放電 τ_2 を省略することができ、平均パワーを低下させ低温化に寄与することができる。

【0093】実施例26. 次に請求項16及び17の一実施例を図について説明する。図24は図11または図21に示した高出力パルスプラズマCVD装置の複数のガスの導入口を変更したものである。図においては、マッチングボックス等の一部を省略し、装置上方からの配置を示している。ここで、221は複数のガスを導入する際に予め混合しておくための予混合タンク、222は例えばピエゾバルブ等から構成され、予混合タンクからのガスをチャンバ201へ一気に導入するための高速応答のバルブ、241は複数の導入口242のいずれかを選択制御するためにパルスジェネレータ212に制御された多方向バルブ（分岐管選択手段）、243は例えばエリブソメトリやFT-IRから構成され、成膜中にチ

ャンバ201内の膜厚分布を測定するための膜厚計（膜厚分布測定手段）、244は膜厚計243により得られた情報をもとに多方向バルブ241を制御するための、またRF放電のタイミングを制御するための情報をパルスジェネレータ212に入力するための制御装置（RF放電制御手段）である。

【0094】図25は、例えば図24において、ある成膜条件下で成膜した薄膜のx-y方向における膜厚分布を示したものである。図中、a, b, cは導入口242A, 242B, 242C各々からガスを導入した場合の膜厚分布である。これら導入口による分布特性（分布の導入口依存性）等の情報は予め制御装置244に貯えられている。ここでは、成膜中に膜厚計243により得られた情報が制御装置244に入力されると、制御装置244は膜厚分布が改善されるよう導入口242を選択制御する。このようにin-situ膜厚計測と予混合タンク221とこれに直結した高速応答のバルブ222を設けた導入口242を複数配置し、これを制御することによりガスの導入口の位置に依存する膜厚分布を解消することができ、特に2次元の面内膜厚分布の均一化または膜質の均一化を図ることができる。

【0095】実施例27. 次に請求項16及び17の別の実施例について説明する。図25においてガス導入からRF放電までの時間（RFのタイミング）を変えるとガスの拡散状況により分布が変化する。例えばbにおいてRFのタイミングを遅らせるとb'（点線）のように分布が変化する。ここでは、成膜中に膜厚計243により得られた情報が制御装置244に入力されると、制御装置244は膜厚分布が改善されるよう導入口242を選択制御する。ここで、導入口242選択で改善されない膜厚分布については、また、さらに高精度に均一化を図る場合については、膜厚計243により得られた情報が制御装置244に入力されると、制御装置244は分布が改善されるよう導入口242を選択制御すると同時にRFのタイミングを取ることににより、より一層2次元の面内膜厚分布の均一化または膜質の均一化が図れる。

【0096】

【発明の効果】以上のように請求項1の発明によれば、基板に負のDCパルスバイアスを印加し、このDCパルスバイアスのパルス幅、振幅、およびRF供給パルスとのタイミングのうち少なくとも1つを変化させて成膜を行うように構成したので、発生する各種イオンから成膜に効果のあるイオンを選択して成膜できることから、膜質の制御が可能となり高品質の膜を低温で形成できる効果がある。

【0097】また、請求項2の発明によれば、反応ガスの1つとして塩化物を用い、上記塩化物の供給・分解過程と、塩化物を供給しないでプラズマ中で活性化された水素により塩素を引き抜く過程とを備えるように構成したので、塩化物が未分解のまま堆積することを防止し、

23

低温でC1量の少ない膜を得られる効果がある。

【0098】また、請求項3の発明によれば、請求項2の塩素引き抜き過程と共に塩化物を供給しないで所望の組成を得るための膜合成過程を備えるように構成したので、低温でC1量の少ない高品質な合成膜を得られる効果がある。

【0099】また、請求項4の発明によれば、放電安定化用のArガスを少なくともRF電圧印加時に存在するように供給し、かつ反応炉内が激しく圧力変化しないように供給量を徐々に変化させるように構成したので、RF電力や反応ガスの供給パルス周期を長くしても、安定な放電が得られ成膜が行える効果がある。

【0100】また、請求項5の発明によれば、通常のパルス放電の間に、このパルス放電より短い周期でArのみのパルスプラズマを発生させるように構成したので、RF電力や反応ガスの供給パルス周期を長くしても、安定な放電が得られ成膜が行える効果がある。

【0101】また、請求項6の発明によれば、複数の反応ガスのうち、解離エネルギーの高いガスの1周期当りの断続的導入回数を解離エネルギーの低いガスより多くするように構成したので、簡単に膜の組成制御を行うことができ、従って化学量論的組成に近い薄膜を形成することができる効果がある。

【0102】また、請求項7の発明によれば、複数の反応ガスを分解・プラズマ化する際に、解離エネルギーの高いガスを分解するのを助け、かつ膜中不純物を除去する働きを有する補助ガスを解離エネルギーの高いガスと同時に導入するように構成したので、解離エネルギーの高いガスの分解を促進させることができ、また膜中の不純物を効果的に除去することができる効果がある。

【0103】また、請求項8の発明によれば、複数の反応ガスのうち2種以上の反応ガスを予め混合した後に反応炉内に導入するように構成したので、反応炉内におけるこれらの反応ガスの分布を均一にすることができ、基板上に形成される膜の組成を均一化することができる効果がある。

【0104】また、請求項9の発明によれば、複数の反応ガスのうち、単独で導入する反応ガスを予め活性化した後に反応炉内に導入するように構成したので、このガスの導入に対してはRF放電を生じさせる必要がなくなり、平均パワーを抑制することができ、一層の低温化を進めることができる効果がある。また、このガスは活性化されているので、不純物の堆積を抑制する効果がある。

【0105】また、請求項10の発明によれば、成膜中の膜厚分布に応じて複数の反応ガスを選択導入し、これら選択される反応ガスの各々の導入時期に同期してRF放電を生じさせるように構成したので、反応炉内のガス導入口から排気口に至る反応ガスの分布を制御することができ、膜厚の分布を均一にすることができる。従つ

24

て、より精度の高い膜厚及び膜質の均一化を図ることができる効果がある。

【0106】また、請求項11の発明によれば、電極間に、絶縁物からなる支持体により支持され、穴が形成された板を設置するように構成したので、分解物中の付着確率の高い物質をこの板に付着させて分解物から除去することができ、膜厚及び膜質の均一な薄膜が得られる効果がある。

【0107】また、請求項12の発明によれば、複数の反応ガス導入管各々に分岐管を設け、これら分岐管と反応炉との間にこれら分岐管各々から導入される反応ガスを混合する混合室を設けるように構成したので、反応炉内の複数の反応ガス各々の分布を均一化することができ、膜厚及び膜質の均一な薄膜が得られる効果がある。

【0108】また、請求項13の発明によれば、複数の反応ガス導入管各々の反応炉側および混合室と反応炉との間各々に断続開閉可能な開閉機構を設け、これら開閉機構に開閉を制御する制御手段を設けるように構成したので、反応炉内への反応ガスの導入量を制御することができ、反応炉内の反応ガスの経時的な組成変動を小さくすることができ、従って膜厚及び膜質が一層均一な薄膜が得られる効果がある。

【0109】また、請求項14の発明によれば、複数の反応ガス導入管各々の反応炉側に、反応ガスを活性化するガス活性手段を設けるように構成したので、RF放電を生じさせることなく反応ガスを活性化することができ、平均パワーを抑制する効果がある。

【0110】また、請求項15の発明によれば、複数の反応ガス導入管各々に、複数の分岐管のいずれかを選択する分岐管選択手段を設け、これら分岐管選択手段の複数の分岐管各々に複数の反応ガスを混合する混合室を設けるように構成したので、反応炉内の複数の反応ガス各々の分布を均一化することができ、膜厚及び膜質の均一な薄膜が得られる効果がある。しかも、複数の混合室を適宜用いることにより反応炉内の反応ガス各々の分布をさらに均一化することができ、薄膜の均一性を向上させる効果がある。

【0111】また、請求項16の発明によれば、複数の混合室と反応炉との間各々に断続開閉可能な開閉機構を設け、これら開閉機構に開閉を制御する制御手段を設けるように構成したので、反応炉内への反応ガスの導入量を制御することができ、反応炉内の反応ガスの経時的な組成変動をさらに小さくすることができ、従って膜厚及び膜質がさらに均一な薄膜が得られる効果がある。

【0112】また、請求項17の発明によれば、反応炉内に成膜中の膜厚分布を測定する膜厚分布測定手段を設け、前記制御手段に、膜厚分布に応じて導入する反応ガスを選択し、導入される各反応ガスまたは各混合反応ガスの導入時期に同期して各々RF放電を生じさせるRF放電制御手段を設けるように構成したので、反応炉内に

における複数の反応ガス各々の分布を均一化することができ、膜厚分布に応じて導入する反応ガスを選択し、分布の均一化が図れる効果がある。さらに、反応ガス導入に同期したRF放電のタイミングを制御することで、導入口から排気口への分布を制御することができ、より精度の高い薄膜及び均一な膜質の薄膜が得られる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例1、2における薄膜形成時のRF電圧、イオン密度およびパルスバイアスの時間変化を示す説明図である。

【図2】この発明の実施例1～3における薄膜形成装置の構成の一例を示す図である。

【図3】この発明の実施例3における薄膜形成時のRF電圧、S1Hイオン密度およびパルスバイアスの時間変化を示す説明図である。

【図4】この発明の実施例4による薄膜形成法におけるRF電力と反応ガスの供給パルスパターンを示す説明図である。

【図5】この発明の実施例5による薄膜形成法におけるRF電力と反応ガスの供給パルスパターンを示す説明図である。

【図6】この発明の実施例7による薄膜形成法におけるRF電力と反応ガスの供給パルスパターンを示す説明図である。

【図7】この発明の実施例8による薄膜形成法におけるRF電力と反応ガスの供給パルスパターンを示す説明図である。

【図8】この発明の実施例10による薄膜形成法におけるRF電力と反応ガスの供給パルスパターンを示す説明図である。

【図9】この発明の実施例11による薄膜形成法におけるRF電力と反応ガスの供給パルスパターンを示す説明図である。

【図10】この発明の実施例12による薄膜形成法におけるRF電力と反応ガスの供給パルスパターンを示す説明図である。

【図11】この発明の実施例13～17における薄膜形成装置の構成の一例を示す図である。

【図12】この発明の実施例13における薄膜形成時のRF電力と反応ガスの供給パルスパターンを示す説明図である。

【図13】この発明の実施例13による薄膜形成法におけるN₂の導入回数とS1とNの組成比との関係を示す図である。

【図14】この発明の実施例16による薄膜形成法におけるRF電力と反応ガスの供給パルスパターンを示す説明図である。

【図15】この発明の実施例16による薄膜形成法におけるH₂の導入回数とS1とNの組成比との関係を示す

図である。

【図16】この発明の実施例18における薄膜形成装置の構成の一例を示す図である。

【図17】この発明の実施例18の多孔板の一例を示す斜視図である。

【図18】この発明の実施例19の多孔板の一例を示す斜視図である。

【図19】この発明の実施例20の多孔板の一例を示す斜視図である。

【図20】この発明の実施例20の多孔板の他の一例を示す断面図である。

【図21】この発明の実施例21、22における薄膜形成装置の構成の一例を示す図である。

【図22】この発明の実施例21による薄膜形成法におけるRF電力と反応ガスの供給パルスパターンを示す説明図である。

【図23】この発明の実施例23～25における薄膜形成装置の配管系統の構成の一例を示す図である。

【図24】この発明の実施例26、27における薄膜形成装置の構成の一例を示す図である。

【図25】この発明の実施例26、27による薄膜形成法におけるチャンバ内での膜厚の分布の一例を示す図である。

【図26】従来のパルスプラズマCVD法における薄膜形成装置の構成の一例を示す図である。

【図27】図26で示すパルスプラズマCVD法における放電電圧波形を示す図である。

【図28】従来のパルスプラズマCVD法における薄膜形成装置の構成の他の例を示す図である。

【図29】図28で示すパルスプラズマCVD法における放電電力と反応ガスの供給パターンを示す説明図である。

【図30】従来の高出力パルスプラズマCVD法における薄膜形成装置の構成の一例を示す図である。

【図31】従来の高出力パルスプラズマCVD法におけるRF電力と反応ガスの供給パルスパターンを示す説明図である。

【図32】従来の高出力パルスプラズマCVD法におけるRF電力と反応ガスの供給パルスパターンの他の例を示す説明図である。

【符号の説明】

- 51, 203 RF電源
- 53, 201 チャンバ（反応炉）
- 54, 55, 202, 205 電極
- 56 反応ガス導入管
- 62, 206 基板
- 64 基板バイアス電源
- 213 多孔板
- 214 穴
- 216 被処理物（基板）

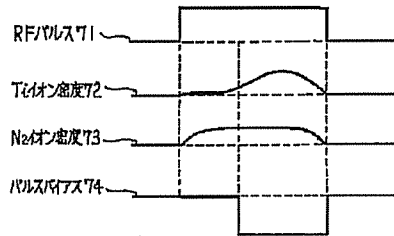
27

28

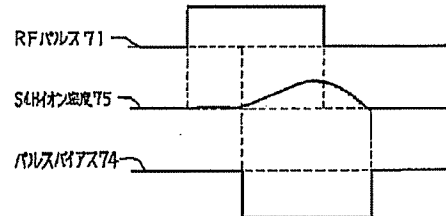
- 2 2 1 予混合タンク
 2 2 2 高速応答のバルブ（開閉機構）
 2 3 1 MW（マイクロ波）放電装置（ガス活性手段）
 2 4 1 多方向バルブ（分岐管選択手段）

- 2 4 2 導入口
 2 4 3 膜厚計（膜厚分布測定手段）
 2 4 4 制御装置（RF放電制御手段）

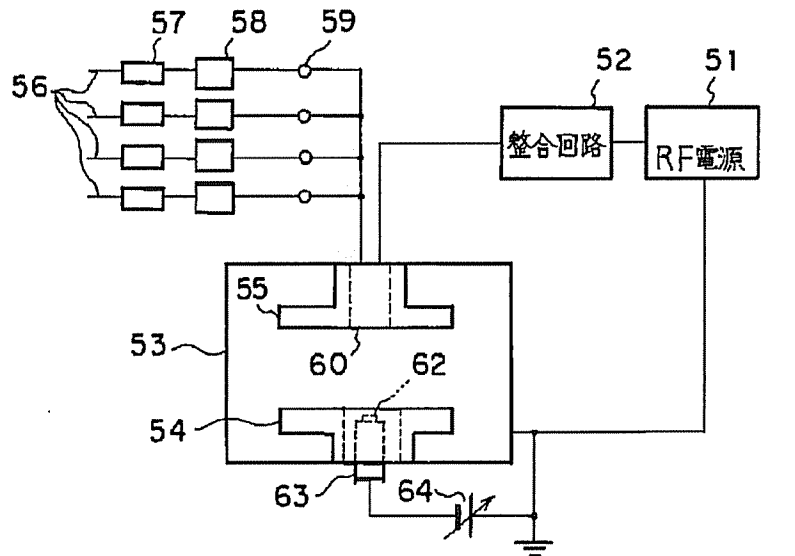
【図1】



【図3】



【図2】



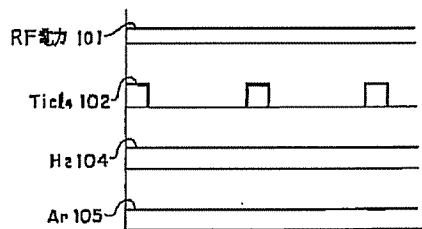
53: チャンバ(反応炉)

54, 55: 電極

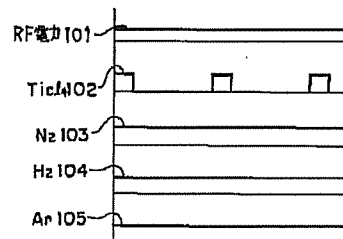
56: 反応ガス導入管

62: 基板 64: 基板バイアス電源

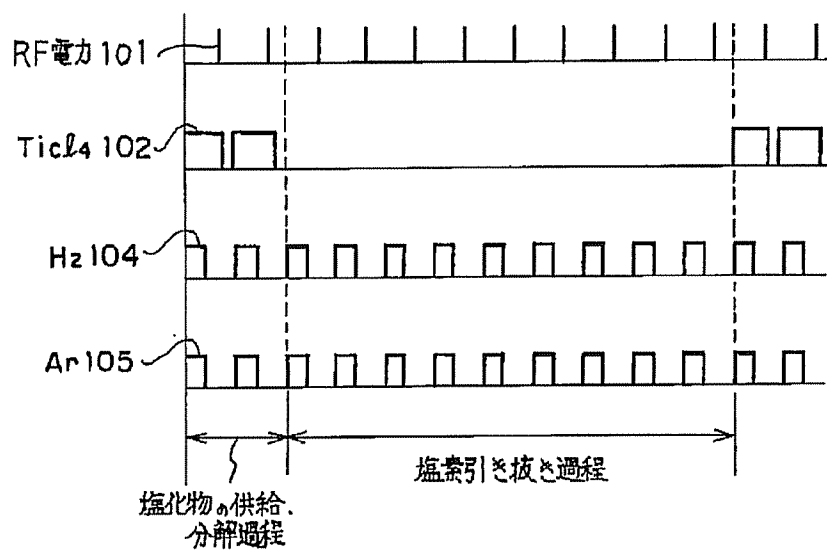
【図5】



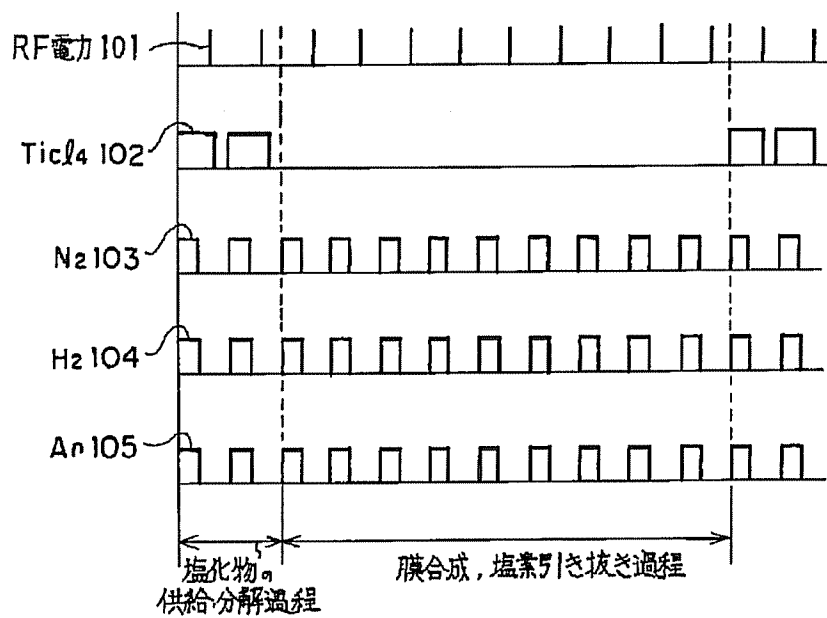
【図7】



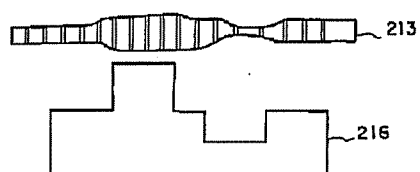
【図4】



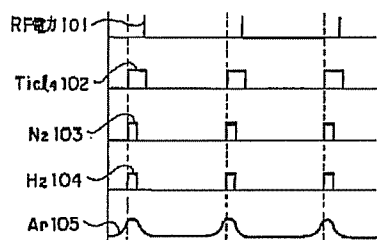
【図6】



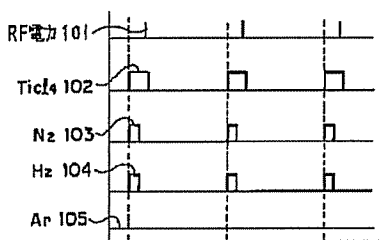
【図20】



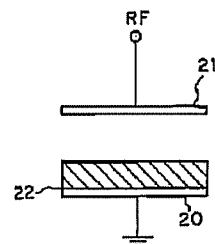
【図8】



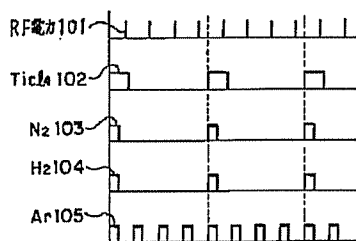
【図9】



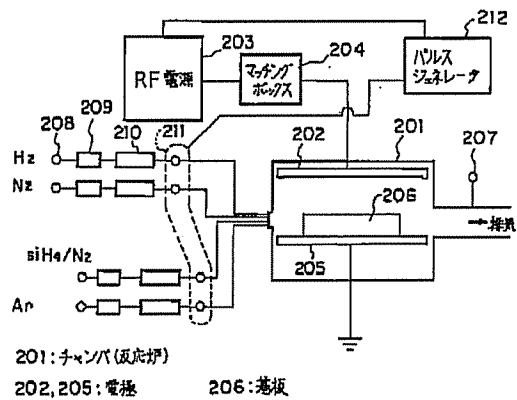
【図28】



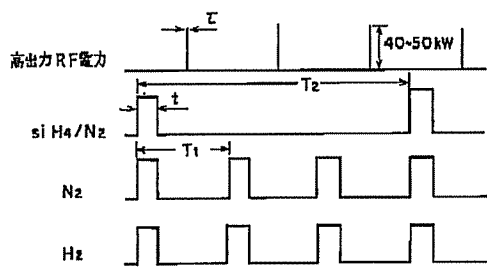
【図 10】



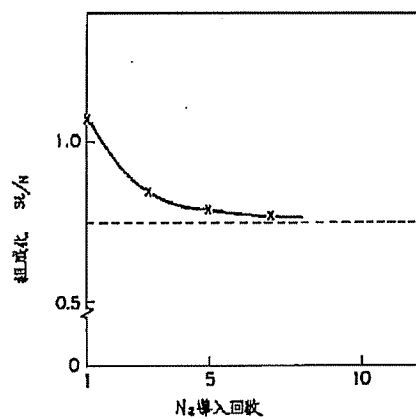
【图 1 1】



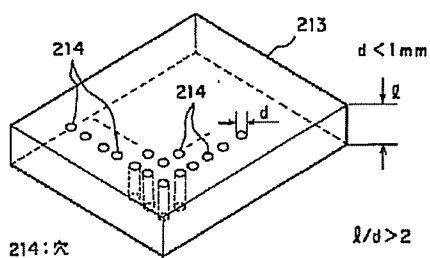
【图 12】



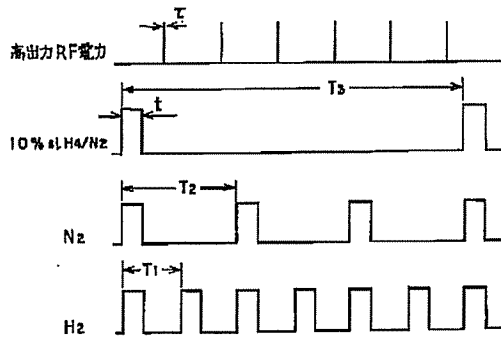
【图 13】



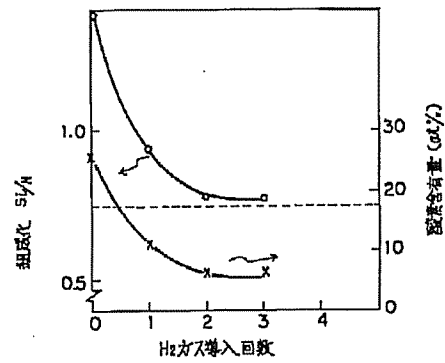
【图 17】



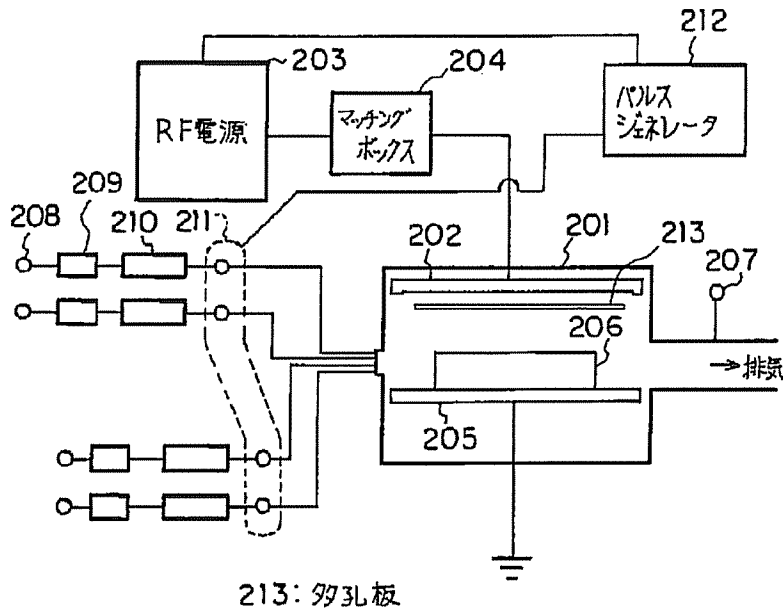
【図14】



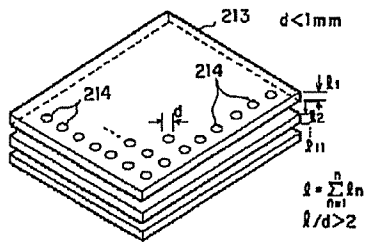
【図15】



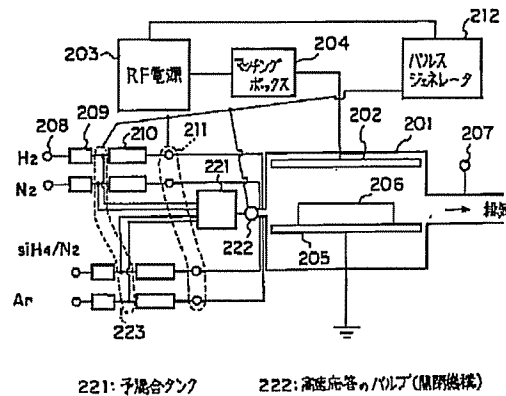
【図16】



【図18】



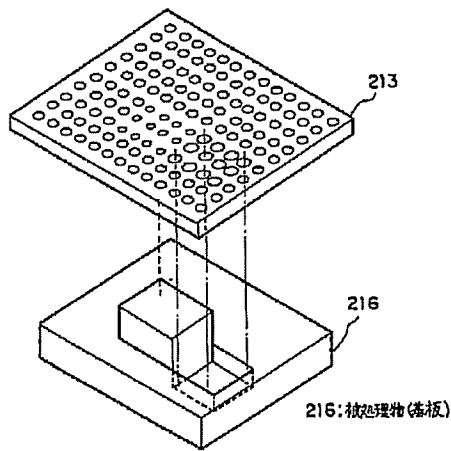
【図21】



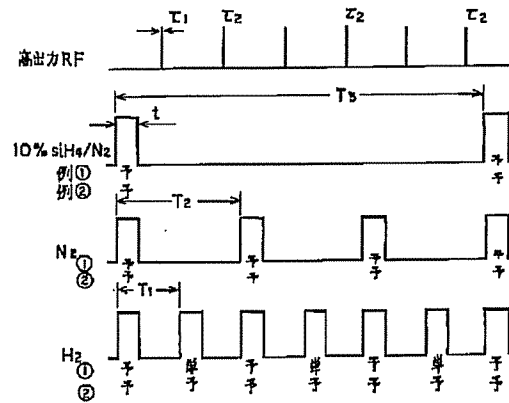
221: 予混合タンク

222: 高速混合バルブ(膜閉機構)

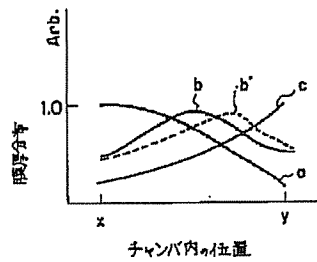
【図19】



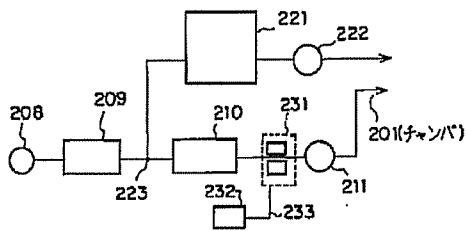
【図22】



【図25】

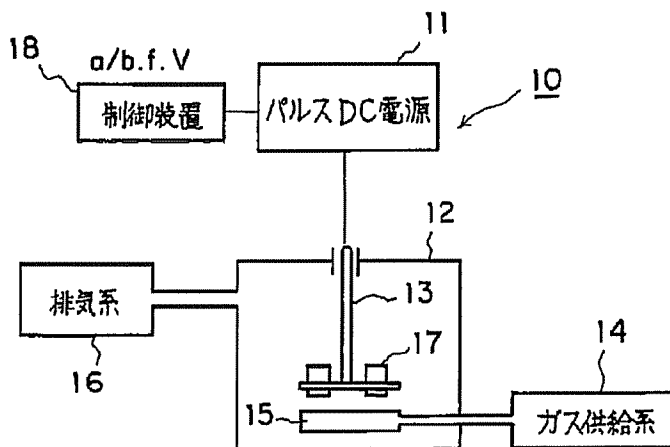


【図23】

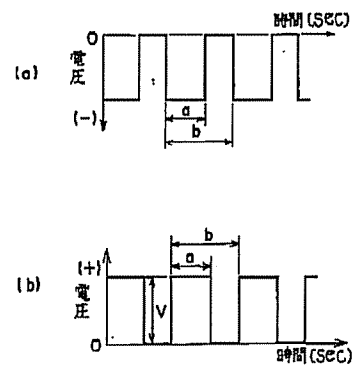


231: MW(マイクロ波)放電装置(ガス活性手段)

【図26】



【図27】



【図32】

